

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3030513 A1

⑯ Int. Cl. 3:
C 08 G 18/79
C 09 D 3/72
C 09 D 5/42

⑯ Aktenzeichen: P 30 30 513.6
⑯ Anmeldetag: 13. 8. 80
⑯ Offenlegungstag: 18. 3. 82

19. 3. 82
Offenlegungsschrift

⑯ Anmelder:
Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl, DE

⑯ Erfinder:
Disteldorf, Josef, Dipl.-Chem. Dr.; Hübel, Werner,
Dipl.-Chem. Dr.; Wolf, Elmar, Dipl.-Chem. Dr., 4690 Herne,
DE

⑯ Verfahren zur Herstellung eines Isocyanatfreien Uretdions aus Isophorondiisocyanat sowie das danach
hergestellte Uretdion

DE 3030513 A1

DE 3030513 A1

0000513

- 2 -
O.Z.3668-H

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines praktisch isocyanurat-freien Uretdions aus Isophorondiisocyanat, welches in der Hitze zu über 98 % wieder in Isophorondiisocyanat rückspaltbar ist,
5 dadurch gekennzeichnet,
daß man Isophorondiisocyanat gegebenenfalls in einem inerten organischen Lösungsmittel mit Hilfe eines Katalysators der allgemeinen Formel



10 wobei $m = 0, 1, 2$
X: Cl, OR, R
R: gleiche oder verschiedene Alkyl-,
Aralkyl-, gegebenenfalls alkyl-
substituierte Cycloalkylreste und
15 2(R-1 H) Bestandteile eines
gemeinsamen Ringes bedeuten,

bei Temperaturen von 0-80°C, vorzugsweise 10-30°C,
dimerisiert, und das gebildete 1,3-Diazacyclobutan-
dion-2,4 nach einem Umsatz von 5-70, vorzugsweise
20 20-50 %, ohne vorgehende Desaktivierung des Kataly-
sators aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschicht-
destillation als Rückstand sowie Katalysator und Mono-
meres als Destillat isoliert.

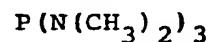
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als Katalysator Verbindungen der Formel



und Mengen von 0,01-5 Gew.%, vorzugsweise 0,5-2 Gew.%,
verwendet.

BAD ORIGINAL

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß man als Katalysator die Verbindung



5 verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß man das aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnene,
nicht umgesetzte Isophorondiisocyanat wieder in die
10 Reaktion einsetzt.

5. Reines Uretdion des Isophorondiisocyanats, erhalten
gemäß den Ansprüchen 1 - 4.

Verfahren zur Herstellung eines isocyanuratfreien Uretdions aus Isophorondiisocyanat sowie das danach hergestellte Uretdion

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines isocyanuratfreien Uretdions des 3-Isocyanato-methyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanats (Isophorondiisocyanat, IPDI) sowie das gemäß diesem Verfahren hergestellte Uretdion.

Während aromatisch substituierte Uretdione und ihre Herstellung durch Dimerisierung von aromatischen Isocyanaten mit tertiären Aminen bzw. Phosphinen als Katalysatoren bereits seit langem bekannt sind, werden erstaunlicherweise aliphatisch substituierte Uretdione dagegen erst in der DE-OS 1 670 720 zum ersten Mal beschrieben.

Die gemäß der Lehre der DE-OS 1 670 720 aus Isocyanaten hergestellten aliphatischen Uretdione enthalten allerdings in beträchtlichem Maß die entsprechenden Isocyanurate als "Verunreinigung" (Beispiel 1 ca. 40% Butylisocyanurat; Beispiel 2a 49% Ethylisocyanurat, 2b 59% Ethylisocyanaurat, 2c 79% Ethylisocyanurat).

Auch bei der Dimerisierung des Isophorondiisocyanats entsprechend dem in der DE-OS 1 670 720 beschriebenen Verfahren wird kein reines Uretdion sondern nur ein Gemisch von Reaktionsprodukten erhalten, das maximal aus 80% IPDI-Uretdion besteht. Der Rest ist nicht abtrennbares Isophorondiisocyanat-Isocyanurat.

Die DE-OS 1 934 763 befaßt sich ausschließlich mit der Oligomerisierung von IPDI mit tertiären Phosphinen.

Die gemäß der Lehre dieser DE-OS erhaltenen Reaktionsprodukte bestehen aus ca. 60 Gew.T. dimeren (in der Hitze spaltbarem) und ca. 40 Gew.T. trimerem bzw. höheroligomerisiertem (in der Hitze nicht mehr spaltbarem) IPDI. Durch geeignete Verfahrensvarianten (z.B. niedriger Umsatz) kann der Dimeranteil noch auf ca. 80 Gew.T. erhöht werden. Eine weitere Erhöhung des Uretdiongehalts ist nicht mehr möglich, da der Katalysator (tert. Phosphine) nicht nur die Dimerisierung, son-

dern auch die Trimerisierung des IPDI zum entsprechenden Isocyanurat katalysiert.

Mit den zum Stand der Technik gehörenden Dimerisierungskatalysatoren gemäß den DE-OSsen 1 670 720 und 1 934 763 war es bis zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, ein isocyanatfreies Uretdion des IPDI herzustellen, d.h. es lag stets ein Gemisch von Uretdion und Isocyanurat bzw. deren höheren Oligomeren vor. Ein solches isocyanatfreies Uretdion des IPDI ist aber von großem Interesse, da hiermit eine wirtschaftliche und gezielte Weiterreaktion mit Diolen zur Herstellung von wertvollen Ausgangsverbindungen für die Polyurethanchemie erst möglich wird.

Durch die vorliegende Erfingung wurde nun ein Weg gefunden, der zu einem Uretdion des IPDI hoher Reinheit (>98%) führt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines isocyanatfreien Uretdions aus Isophorondiisocyanat, welches in der Hitze zu über 98% wieder in Isophorondiisocyanat rückspaltbar ist, dadurch gekennzeichnet, daß man Isophorondiisocyanat gegebenenfalls in einem inerten organischen Lösungsmittel mit Hilfe eines Katalysators der allgemeinen Formel

25



wobei m = 0, 1, 2

 X: Cl, OR, R

30 R: gleiche oder verschiedene Alkyl-, Aryl-, gegebenenfalls alkylsubstituierte Cycloalkylreste und 2 (R-1H) Bestandteile eines gemeinsamen Ringes bedeuten

35

bei Temperaturen von 0-80°C vorzugsweise 10-30°C dimerisiert, und das gebildete 1,3-Diazacyclobutandion-2,4 nach einem Umsatz von 5-70%, vorzugsweise 20-50%, ohne vorgehende Desaktivierung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch durch Dünnschichtdestillation als Rückstand sowie Katalysator und Monomeres als Destillat isoliert.

40

Die Katalysatoren werden in Mengen von 0,01-5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5-2 Gew.-% eingesetzt. Besonders geeignete Verbindun-

- 7 -

gen entsprechen der Formel $P(NR_2)_3$, wobei R die anspruchsge-
mäß angegebene Bedeutung hat, z.B. $P(N(CH_3)_2)_3$. Als Alkyl-
reste können solche mit 1-8 C-Atomen, als Aralkylreste z.B.
Benzyl- oder Phenylethyl- und als Cycloalkylreste z.B. Cyclo-
hexyl- oder Cyclopentyl- stehen.

Die Herstellung der P-Verbindungen wird in Houben-Weyl,
Bd. V, Seite 108 beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind die erfindungsge-
mäß hergestellten reinen Uretdione des Isophorondiisocyanats;
sie liegen nicht als Gemisch sondern in praktisch isocyan-
uratfreier Form vor.

Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aus IPDI hergestell-
te Uretdion kann oligomere, d.h. bis zu vier Uretdionringe
enthalten, ist aber in jedem Fall zu mindestens bzw. mehr
als 98% in IPDI rückspaltbar.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt in
zwei Stufen, wobei

- 20 a) in der 1. Stufe mit Hilfe des beschriebenen Katalysators
 bis zu einem Umsatz, der die Förderung des Reaktionsge-
 misches im flüssigen Zustand (bei RT) noch zuläßt (ca.
 40-60% IPDI-Umsatz), dimerisiert wird und
- 25 b) in einem 2. Schritt das nicht umgesetzte IPDI mit dem
 Katalysator durch Dünnschichtdestillation vom Reaktions-
 produkt abgetrennt wird.

Das abdestillierte IPDI (plus Katalysator) kann wieder zur
Reaktion eingesetzt werden.

30 Die Reaktionstemperatur liegt in einem Bereich von 0-80°C,
vorzugsweise 10-30°C. Bei höheren Temperaturen macht sich
deutlich die katalytische Umwandlung des Uretdions des IPDI
in das entsprechende Isocyanurat bemerkbar.

35 Die erforderliche Katalysatormenge hängt sehr von der Art
des eingesetzten Katalysators und der angewandten Temperatur
ab. Mengen von 0,05-5 Gew.% bezogen auf das eingesetzte IPDI
sind im allgemeinen ausreichend. Bevorzugt finden 0,5-2 Gew.%
40 Phosphorigsäuretriamide Anwendung. Die Reaktionszeit, die
Zeit in der z.B. 40-60 Gew.% IPDI umgesetzt sind, hängt (bei
konstanter Temperatur) in hohem Maß von der Konzentration
sowie von der Art des eingesetzten Katalysators ab. Sie be-

trägt in der Regel 8-60 h. Die Reaktion kann in polaren Lösungsmitteln wie Estern, Chlorkohlenwasserstoffen, Ethern und Ketonen, oder lösungsmittelfrei durchgeführt werden. Bevorzugt arbeitet man lösungsmittelfrei.

5 Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt, wie bereits angeführt, durch Dünnschichtdestillation bei 125-150°C und 0,01-0,5 Torr.

10 Das erfindungsgemäß hergestellte reine Uretdion des IPDI ist bei RT hoch viskos ($>10^6$ m Pas; bei 60°C: 13.000 m Pas, bei 80°C: 1.100 m Pas). Sein NCO-Gehalt liegt im Bereich von 16,8-18%; d.h., daß mehr oder minder hohe Anteile oligomerer Uretdione des IPDI im Reaktionsprodukt vorliegen müssen.

15 Der Monomergehalt liegt bei <1%. Der NCO-Gehalt des Reaktionsprodukts nach dem Erhitzen auf 180-200°C beträgt 37,1-37,7 Gew.% NCO.

20 Das IR-Spektrum des Uretdions des IPDI zeigt neben einer intensiven Bande bei 2.260 cm^{-1} (N=C=O-Valenzschwingung) eine ebenfalls sehr intensive breite Bande bei 1.760 cm^{-1} , die der C=O-Valenzschwingung des Uretdionrings zuzuordnen ist. Die für den Isocyanurtring charakteristische Bande bei 1.690 cm^{-1} tritt nicht auf.

25 Das Uretdion des IPDI soll als Zwischenprodukt zur Herstellung von Kunststoffen, Lacken und Schaumstoffen Verwendung finden. Es ist deshalb besonders wertvoll, weil es seines niedrigen Dampfdruckes wegen physiologisch ungefährlich ist und weil es gestattet, die im Uretdionring festgelegten Isocyanatgruppen durch Anwendung höherer Temperaturen wieder freizusetzen.

35 In besonderem Maße eignet es sich zur Herstellung von lösungsmittelhaltigen sowie lösungsmittelarmen Ein- und Zweikomponenten-Lacken, wie z.B. Coil Coating- und High Solid-Lacken, ferner für Polyurethan-Pulverlacke sowie für lösungsmittelfreie Ein- und Zweikomponenten-Beschichtungen.

40 Beispiel_1:

200 kg Isophorondiisocyanat und 2 kg Tris-(dimethylamino)-phosphin wurden in einem Reaktor bei Raumtemperatur 24 h zur Reaktion gebracht. Nach dieser Zeit betrug der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches ca. 30%. Ohne vorherige Desaktivie-

5 rnung des Katalysators wurde dieses Gemisch im Dünnschichtverdampfer aufgearbeitet. Das abdestillierte Isophorondiisocyanat, das nahezu quantitativ den Katalysator enthielt, wurde mit Frisch-Isophorondiisocyanat auf 200 kg ergänzt und wieder bis zu einem NCO-Gehalt von 30% stehen gelassen und anschließend wieder der Dünnschichtverdampfung zugeführt.

10 Für die Abtrennung des nicht umgesetzten Isophorondiisocyanats vom Isophorondiisocyanat-Uretdion stand eine Anlage mit zwei hintereinander geschalteten Dünnschichtverdampfern zur Verfügung. Folgende Bedingungen haben sich für die Isophorondiisocyanat-Abtrennung als optimal erwiesen.

	Verdampfer I	Verdampfer II
Zulauf	33 l/h . m ² Aust.fl.	
Heißöl-Eintritt	154°C	156°C
Heißöl-Austritt	150°C	155°C
Vakuum	5,8 Torr	0,03 Torr
Destillat (% d. Zulaufs)	ca. 34%	ca. 35%
Reaktionsprodukt		
NCO-Gehalt	17,5%	
NCO-Gehalt n. Erhitzen auf 180°C, 1/2 h	37,5%*	
Viskosität bei RT	>10 ⁶ mPas	
bei 40°C	125 . 10 ³ mPas	
bei 60°C	13 . 10 ³ mPas	
Farbe	farblos bis leicht gelblich	

* = Isophorondiisocyanat-Uretdion-Gehalt > 99%.

15 Beispiel 2:
1.000 Gew.T. Isophorondiisocyanat und 20 Gew.T. Tris-(dimethylamino)-phosphin wurden 10 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. In dieser Zeit sank der NCO-Gehalt von 37,8% (reines Isophorondiisocyanat) auf ca. 31%. Ohne vorherige Desaktivierung des Katalysators wurde das Reaktionsgemisch bei 140°C/0,1 Torr im Dünnschichtverdampfer destilliert. Der Rückstand hatte einen NCO-Gehalt von 17,1%; beim Erhitzen auf 180°C (1/2 h) wurde ein NCO-Gehalt von 37% gefunden.

25 Beispiel 3:
1.000 Gew.T Isophorondiisocyanat und 20 Gew.T. Phosphorigsäure(bisdimethylamid)-chlorid wurden gemischt und 30 h bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit betrug der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches 32,5% NCO. Die Aufarbeitung erfolgte wie im Beispiel 2. Der Rückstand enthielt 16,8% NCO; beim Erhitzen auf 180°C (1/2 h) wurde ein NCO-Gehalt von 37,2% gefunden.

- 8 -

Beispiel 4:

1.000 Gew.T. Isophorondiisocyanat und 20 Gew.T. Phosphorig-
säuremethylester-bis-(diethylamid) wurden gemischt und 40 h
bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach dieser Zeit betrug
5 der NCO-Gehalt des Reaktionsgemisches 33,2%. Die Aufarbei-
tung erfolgte wie im Beispiel 2. Der Rückstand enthielt
17,0% NCO; beim Erhitzen auf 180°C (1/2 h) wurde ein NCO-
Gehalt von 37,7% NCO gefunden.

10 Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel):

1.000 Gew.T. Isophorondiisocyanat und 10 Gew.T. Tributyl-
phosphin wurden in einem Reaktor bei Raumtemperatur stehen
gelassen. Da keine merkbare Reaktionswärme abgeführt werden
mußte, war Rühren nicht erforderlich. Nach 40 h betrug der
15 NCO-Gehalt der Reaktionsmischung ca. 30% NCO (= 45% Iso-
phorondiisocyanat-Umsatz). Das Reaktionsgemisch, das noch
niedrig viskos war, wurde ohne vorherige Desaktivierung des
Katalysators der Dünnschichtdestillation zugeführt. Isopho-
rondiisocyanat wurde bei 135°C/0,1 Torr vom Reaktionsprodukt
20 abdestilliert. Der Rückstand hatte einen NCO-Gehalt von
17,4% NCO. Beim Erhitzen des Rückstands auf 180°C (1/2 h)
wurde ein NCO-Gehalt von 33,5% NCO gefunden, d.h. daß das
Reaktionsprodukt aus ca. 20 Gew.T. trimarem Isophorondiiso-
cyanat und aus ca. 80 Gew.T. in der Hitze spaltbarem Isopho-
rondiisocyanat bestand.